

POROUS CATALYST FOR THE HYDROGENATION OF MALEIC ANHYDRIDE TO TETRAHYDROFURAN

Publication number: WO0247818

Publication date: 2002-06-20

Inventor: BORCHERT HOLGER (DE); SCHLITTER STEPHAN (DE); ROESCH MARKUS (DE); FISCHER ROLF-HARTMUTH (DE); RAHN RALF-THOMAS (DE); WECK ALEXANDER (DE)

Applicant: BASF AG (DE); BORCHERT HOLGER (DE); SCHLITTER STEPHAN (DE); ROESCH MARKUS (DE); FISCHER ROLF-HARTMUTH (DE); RAHN RALF-THOMAS (DE); WECK ALEXANDER (DE)

Classification:

- international: B01J23/72; B01J23/80; B01J35/10; B01J37/03; C07B61/00; C07D307/08; C07D307/33; C07D315/00; B01J23/76; B01J37/00; B01J23/72; B01J23/76; B01J35/00; B01J37/00; C07B61/00; C07D307/00; C07D315/00; (IPC1-7): B01J35/10; B01J23/72; B01J23/76; B01J23/78; B01J23/80; B01J23/83; B01J23/89; C07D307/08; C07D307/32; C07D315/00

- European: B01J23/72; B01J23/80; B01J35/10; B01J37/03; C07D307/08; C07D307/32C; C07D315/00L5

Application number: WO2001EP14392 20011207

Priority number(s): DE20001061553 20001211

Also published as:

-  US6888011 (B2)
-  US2004030163 (A1)
-  EP1341610 (A0)
-  DE10061553 (A1)
-  CN1568228 (A)

[more >>](#)

Cited documents:

-  WO9734694
-  EP0669163
-  DE4301469
-  EP1108702
-  EP0656336

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of WO0247818

The invention relates to a hydrogenation catalyst, particularly suitable for the hydrogenation of maleic anhydride and derivatives thereof to give THF or derivatives thereof. Said hydrogenation catalyst comprises copper oxide and at least one further metal, or a compound thereof, from the group comprising Al, Si, Zn, La, Ce, elements of groups IIIA to VIIIA and groups IA and IIA, with a pore volume of $>/= 0.01$ ml/g for pore diameters > 50 nm and a ratio of pore volume for macropores with a diameter > 50 nm to the total pore volume for pores with a diameter > 4 nm of > 10 %.

.....

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Juni 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/47818 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 35/10,
23/72, 23/76, 23/80, 23/83, 23/89, C07D 307/08, 307/32,
315/00, B01J 23/78

FISCHER, Rolf-Hartmuth [DE/DE]; Bergstrasse 98,
69121 Heidelberg (DE). RAHN, Ralf-Thomas [DE/DE];
Cannabichstrasse 8, 68167 Mannheim (DE). WECK,
Alexander [DE/DE]; Buttstädtstrasse 9, 67251 Frei-
sheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14392

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
100 61 553.8 11. Dezember 2000 (11.12.2000) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BORCHERT, Hol-
ger [DE/DE]; Am Hasenlauf 25, 67591 Offstein (DE).
SCHLITTER, Stephan [DE/DE]; Mainstr. 2, 67117
Limburgerhof (DE). RÖSCH, Markus [DE/DE];
Friedrich-Ebert Str. 115 a, 55276 Oppenheim (DE).

(54) Title: POROUS CATALYST FOR THE HYDROGENATION OF MALEIC ANHYDRIDE TO TETRAHYDROFURAN

(54) Bezeichnung: PORÖSER KATALYSATOR FÜR DIE HYDRIERUNG VON MALEINSÄUREANHYDRID ZU TETRAHY-
DROFURAN

WO 02/47818 A1

(57) Abstract: The invention relates to a hydrogenation catalyst, particularly suitable for the hydrogenation of maleic anhydride and derivatives thereof to give THF or derivatives thereof. Said hydrogenation catalyst comprises copper oxide and at least one further metal, or a compound thereof, from the group comprising Al, Si, Zn, La, Ce, elements of groups IIIA to VIIIA and groups IA and IIA, with a pore volume of ≥ 0.01 ml/g for pore diameters > 50 nm and a ratio of pore volume for macropores with a diameter > 50 nm to the total pore volume for pores with a diameter > 4 nm of > 10 %.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Hydrierkatalysator, der insbesondere zur Hydrierung von Maleinsäureanhydrid und dessen Derivaten zu THF oder dessen Derivaten geeignet ist. Hydrierkatalysator, enthaltend Kupferoxid und mindestens ein weiteres Metall oder eine Verbindung davon, vorzugsweise ein Oxid, aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Zn, La, Ce, den Elementen der Gruppen IIIA bis VIIIA sowie der Gruppen IA und IIA, mit einem Porenvolumen von ≥ 0.01 ml/g für Poren durchmesser > 50 nm und einem Verhältnis des Porenvolumens von Makroporen mit einem Durchmesser > 50 nm zum gesamten Porenvolumen für Poren mit einem Durchmesser > 4 nm von $> 10\%$.

5

Poröser Katalysator für die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid zu Tetrahydrofuran

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls alkylsubstituiertem γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran durch katalytische Hydrierung in der Gasphase von Substraten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Maleinsäure und Bernsteinsäure und Derivaten dieser Säuren. Darunter werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Ester und Anhydride verstanden, wobei diese ebenso 15 wie die Säuren einen oder mehrere Alkylsubstituenten aufweisen können. Es wird ein Katalysator verwendet, der eine bestimmte Porosität aufweist.

Die Herstellung von γ -Butyrolacton (GBL) und Tetrahydrofuran (THF) durch Gasphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid (MSA) ist eine seit vielen Jahren bekannte 20 Reaktion. Zur Durchführung dieser katalytischen Reaktion sind in der Literatur zahlreiche Katalysatorsysteme beschrieben. Diese sind zum großen Teil Cr-haltig. Je nach Zusammensetzung des Katalysators und den gewählten Reaktionsparametern werden mit derartigen Katalysatoren unterschiedliche Produktverteilungen erreicht.

25 Mögliche weitere Edukte zur Herstellung von GBL und THF sind neben MSA die Maleinsäure selbst, Bernsteinsäure und deren Anhydrid sowie die Ester dieser Säuren. Sollen GBL und THF hergestellt werden, die Alkylsubstituenten aufweisen, so bietet es sich an, von den vorstehend genannten Säuren, Estern und Anhydriden auch die entsprechenden alkylsubstituierten Spezies zu verwenden.

30 In der US 3,065,243 ist ein Verfahren offenbart, bei dem Kupferchromit als Katalysator dient. Laut Beschreibung und Beispielen entstehen bei dieser Reaktionsführung noch beträchtliche Mengen an Bernsteinsäureanhydrid (BSA), das im Kreis gefahren werden muß. Wie bekannt ist, treten dabei häufig verfahrenstechnische Probleme aufgrund der 35 Kristallisation des BSA oder auch daraus entstehender Bernsteinsäure mit anschließender Verstopfung von Rohrleitungen auf.

Die Offenbarung von weiteren Kupferchromit-Katalysatoren zur Hydrierung von MSA findet sich zum Beispiel in den Druckschriften US 3,580,930, US 4,006,165, der EP-A 638 565 sowie der WO 99/38856. Laut Offenbarung lassen sich mit den dort beschriebenen Katalysatoren hohe Ausbeuten an GBL erzielen. THF wird jeweils nur in Spuren gebildet.

5 Oftmals ist es jedoch so, daß höhere Mengen an THF aus mehreren Gründen erwünscht sind.

Ein Verfahren, das dies gestattet, wird in der US 5,072,009 offenbart. Die gemäß diesem Patent verwendeten Katalysatoren entsprechen der allgemeinen Formel $Cu_1Zn_bAl_cM_dO_x$, in

10 der M mindestens ein Element ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Gruppen IIA und IIIA, VA, VIII, Ag, Au, den Gruppen IIIB bis VIIB sowie Lanthaniden und Aktinoiden des Periodensystems der Elemente; b ist eine Zahl zwischen 0,001 und 500, c eine Zahl zwischen 0,001 und 500 und d eine Zahl von 0 bis < 200 und x entspricht der Anzahl an Sauerstoffatomen, die nach den Valenzkriterien notwendig sind. Obwohl

15 ausgesagt wird, daß die Katalysatoren entsprechend dieser Patentschrift kein Chrom enthalten müssen, werden in allen Beispielen chromhaltige Katalysatoren beschrieben. Nach diesen Beispielen wird eine maximale THF-Ausbeute von 96% erhalten, die Hydrierung wird bei Drücken von 20 bis 40 bar durchgeführt.

20 Ein zweistufiges Katalysatorsystem zur Hydrierung von MSA ist in der Patentschrift US 5,149,836 beschrieben. Der Katalysator für die erste Stufe ist chromfrei, der Katalysator für die zweite Stufe basiert auf Cu-Zn-Cr-Oxiden.

Prinzipiell nachteilig an allen oben beschriebenen Katalysatorsystemen ist die Anwesenheit von Chromoxid, dessen Verwendung aufgrund der akuten Toxizität vermieden werden sollte. Auch Cr-freie Katalysatorsysteme zur Herstellung von GBL durch

25 Hydrierung von MSA sind im Stand der Technik beschrieben. Beispiele für derartige Katalysatorsysteme finden sich in den Druckschriften WO 99/35139 (Cu-Zn-Oxid), WO 95/22539 (Cu-Zn-Zr) sowie der US 5,122,495 (Cu-Zn-Al-Oxid). Alle diese Katalysatorsysteme ermöglichen hohe Ausbeuten an GBL, bis zu 98%, dabei wird die Bildung von THF jedoch nicht oder nur in Spuren beobachtet. Zwar läßt sich dessen Bildung, wie bekannt ist, durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur oder längere Verweilzeiten im Reaktor begünstigen, gleichzeitig steigt jedoch auch der Anteil unerwünschter Nebenprodukte, beispielsweise Butanol, Butan, Ethanol oder Ethan.

30

35 Ein ausschließlich aus Cu- und Al-Oxiden aufgebauter Katalysator für die MSA-Gasphasenhydrierung zu GBL wird in der WO 97/24346 offenbart. Auch hier finden sich

die gleichen Nachteile wie bei den im vorstehenden Absatz beschriebenen Druckschriften, nämlich nur untergeordnete bzw. spurenweise Bildung von THF.

Die Verwendung eines Katalysators mit prinzipiell gleicher Zusammensetzung wie in der 5 WO 97/24346 beschrieben, nämlich basierend auf Cu-Al-Oxiden, wird auch in der JP 2 233 631 offenbart. Das Ziel dieser Erfindung liegt dabei darin, die Hydrierung von MSA so durchzuführen, daß als Hauptprodukte THF und 1,4-Butandiol neben nur geringen oder gar keinen Mengen GBL entstehen. Dieses wird dann durch die Verwendung der auf 10 gemischten Cu-Al-Oxiden basierenden Katalysatoren sowie durch Einhalten bestimmter Reaktionsbedingungen erreicht. Typische, mit diesem Verfahren erhaltene Mischungen enthalten ca. 15 bis 20 Mol-% 1,4-Butandiol und 60 bis 80 Mol-% THF, wobei die Menge an THF sogar entsprechend einem Beispiel auf über 99 Mol-% gesteigert werden kann. Dies wird dadurch erreicht, daß GBL als Lösungsmittel eingesetzt wird, und zwar in einem 15 mehrfachen Überschuß. Wird dagegen ohne Lösungsmittel gearbeitet, sinken die THF-Ausbeuten beträchtlich, auf Werte um 75%.

Alle die in den oben genannten Druckschriften offenbarten Katalysatoren weisen als 20 gemeinsames Merkmal auf, daß sie einen einheitlichen Strukturaufbau besitzen. Dabei sind die vorliegenden Komponenten innig miteinander vermischt, wodurch die Struktur im wesentlichen homogen wird und der Katalysator keine größeren, unterschiedlich aufgebauten Bestandteile aufweist.

Die EP-A 0 404 408 dagegen offenbart einen Katalysator für die MSA-Hydrierung, dessen 25 Aufbau prinzipiell anders ist als der Katalysatoren in den vorstehend genannten Referenzen. Das katalytisch aktive Material entspricht dabei im wesentlichen dem Material, das in der oben zitierten US 5,072,009 offenbart ist. Das Material wird dann auf einen im wesentlichen inerten, mindestens teilweise porösen, eine äußere Oberfläche aufweisenden Träger aufgetragen. Das katalytisch aktive Material haftet an der äußeren 30 Oberfläche des Trägers. Im Gegensatz zu dem entsprechenden, nicht auf einem Träger angebrachten Katalysator, der als Hauptprodukt THF liefert, entsteht hierbei GBL als bevorzugtes Produkt neben großen Mengen an BSA als Nebenprodukt. Es wird in der Beschreibung aufgeführt, daß bei Verwendung des gleichen aktiven Materials in Form eines Vollkatalysators, wie in der US 5,079,009 offenbart, die THF-Bildung mit zunehmender Größe des Katalysator-Formkörpers bevorzugt wird. Bei Verwendung eines 35 Schalenkatalysators jedoch, bei dem das katalytisch aktive Material in Form einer dünnen Schicht auf dem Träger aufgebracht ist, ergeben sich dagegen höhere GBL-Ausbeuten.

Castiglioni et al. berichten in Journal of Porous Materials 2 (1995), Seiten 79 bis 84, daß durch mehrmaliges Verpressen von Kupferoxid/Zinkoxid/Aluminiumoxid-Katalysatoren die Porosität reduziert wird. Daraus resultieren nach dem Verpressvorgang Katalysatoren, die bei der Hydrierung von MSA eine höhere Selektivität zu THF aufweisen, während die 5 Bildung von GBL sinkt.

Es ist allgemein bekannt, daß bei einem Schalenkatalysator die Diffusionswege der reagierenden Komponenten in den Poren der katalytisch aktiven Masse kürzer sind als bei einem aus dem gleichen Material bestehenden Vollkatalysator. Die bisher gefundenen 10 Ergebnisse der Hydrierung von Maleinsäureanhydrid mit Katalysatoren unterschiedlicher Porosität lehren den Fachmann folglich, daß kurze Diffusionswege in einem Katalysator die Bildung von GBL begünstigen, wohingegen bei langen Diffusionswegen die Bildung von THF in den Vordergrund tritt. Dies erscheint auch einleuchtend, da THF als Folgeprodukt des zunächst entstehenden GBL in der Hydrierung gebildet wird.

15 Überraschenderweise konnten jetzt Katalysatoren auf Basis von Kupferoxid mit einem hohen Anteil an Makroporen entwickelt werden, die bei der Hydrierung von MSA hohe Selektivitäten zu THF liefern.

20 Katalysatoren auf Basis von Kupferoxid mit einer gewissen Porosität und deren Verwendung als Hydrierkatalysator sind an sich bekannt.

So offenbart die US 5,155,086 pulverförmige Katalysatoren, enthaltend Kupferoxid, 25 Zinkoxid und Aluminiumoxid, bei denen mindestens 40% des gesamten Porenvolumens von Poren mit Durchmessern von 120 bis 1000 Å eingenommen wird. Derartige Katalysatoren eignen sich zur Hydrierung von Carbonsäuren und Carbonsäureestern zu Alkoholen sowie von Ketonen und Aldehyden zu Alkohol. Die Hydrierung von MSA zu THF wird nicht beschrieben.

30 In der EP-A 604 792 werden Katalysatoren beschrieben, die je 100 Gewichtsteile Kupferoxid, 40 bis 130 Gewichtsteile Zinkoxid, 2 bis 50 Gewichtteile Aluminiumoxid und 1 bis 40 Gewichtsteile Natriumoxid enthalten und eine Gesamtoberfläche von 50 bis 100 m²/g (nach BET) besitzen, wobei 75 bis 95% der Gesamtoberfläche von Poren mit Radien von 9 bis 1000 nm und die restliche Gesamtoberfläche von Poren, deren Radius < 9 nm ist, 35 gebildet wird. Katalysatoren dieses Typs werden zum Hydrieren organischer Verbindungen eingesetzt, insbesondere zur Hydrierung gesättigter und ungesättigter Aldehyde,

Ketone, Carbonsäuren oder Carbonsäureester zu gesättigten Alkoholen. Die Hydrierung von MSA zu THF wird nicht beschrieben.

Schließlich offenbart die WO 97/34694 Kupferoxid/Aluminiumoxid-Hydrikkatalysatoren, 5 die als Extrudat oder in Tablettenform vorliegen können. Die Extrudate weisen Poren- volumina von 0,15 bis 0,6 ml/g und bimodale Porenradienverteilungen mit Maxima um 100 Å und 1000 bis 2000 Å auf, die Tabletten Porenvolume von 0,2 bis 0,6 ml/g und bimodale Porenradienverteilungen mit Maxima um 100 Å und 500 bis 2000 Å. Die Hydrierung von MSA zu THF wird hier ebenfalls nicht erwähnt.

10

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren unterscheiden sich von den Katalysatoren, die im Stand der Technik beschrieben werden. Sie enthalten Kupferoxid und mindestens ein weiteres Metall oder eine Verbindung, davon vorzugsweise ein Oxid, aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Zn, La, Ce, den Elementen der Gruppen IIIA bis VIIIA 15 sowie der Gruppen IA und IIA. Weiterhin weisen die Katalysatoren als Festkörper ein Porenvolume von $\geq 0,01$ ml/g für Porendurchmesser > 50 nm und ein Verhältnis des Porenvolumens von Makroporen mit einem Durchmesser > 50 nm zum gesamten Poren- volumen für Poren mit einem Durchmesser > 4 nm von $> 10\%$ auf.

20 Die Gruppen des Periodensystems der Elemente werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung nach der alten IUPAC-Nomenklatur bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren erlauben es, die Hydrierung von C₄-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten so durchzuführen, daß als Hauptprodukt THF entsteht, und zwar 25 in Ausbeuten von deutlich über 90%, sehr häufig nahe 100%.

Unter dem Begriff C₄-Dicarbonsäure und deren Derivate werden in Bezug auf die vorliegende Erfindung verstanden Maleinsäure oder Bernsteinsäure, die gegebenenfalls einen oder mehrere C₁-C₄-Alkylsubstituenten aufweisen sowie die Anhydride und Ester 30 dieser gegebenenfalls alkylsubstituierten Säuren. Ein Beispiel einer solchen Säure ist Citraconsäure. Vorzugsweise wird MSA als zu hydrierendes Edukt eingesetzt.

35 Das hergestellte THF kann dabei auch ein oder mehrere Alkylsubstituenten aufweisen, je nach eingesetztem Ausgangsmaterial. Ein solches substituiertes THF wird nachstehend als THF-Derivat bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten als Basismaterial Kupferoxid, das mit mindestens einem weiteren Metall oder einer Verbindung davon, vorzugsweise einem Oxid, versetzt ist. Dabei wird ein Metall verwendet, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Zn, La, Ce, den Elementen der Gruppen IIIA bis VIIIA sowie den 5 Gruppen IA und IIA oder einer Verbindung davon, vorzugsweise einem Oxid.

Vorzugsweise wird Siliciumdioxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und/oder Titandioxid verwendet. Besonders bevorzugt sind chromfreie Systeme auf Basis Kupferoxid/Aluminiumoxid und Kupferoxid/Zinkoxid/Aluminiumoxid.

10

Der Kupferoxid-Gehalt in den erfindungsgemäßen Katalysatoren liegt dabei bei Werten von ≥ 10 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 25 Gew.-%.

15

Um die gewünschten Eigenschaften bezüglich der Hydrieraktivität aufzuweisen, müssen die erfindungsgemäßen Katalysatoren bestimmte Eigenschaften hinsichtlich der Porosität aufweisen. Die als Formkörper vorliegenden Katalysatoren weisen ein Porenvolumen von $\geq 0,01\text{ml/g}$ für Porendurchmesser $> 50\text{ nm}$, vorzugsweise von $\geq 0,025\text{ ml/g}$ für Porendurchmesser $> 100\text{ nm}$ und insbesondere $\geq 0,05\text{ ml/g}$ für Porendurchmesser $> 200\text{ nm}$ auf. Diese Werte wurden durch Quecksilber-Intrusion nach DIN 66133 bestimmt. Die Daten 20 wurden im Porendurchmesserbereich von 4 nm bis 300 μm ausgewertet.

25

Wichtig ist weiterhin das Vorliegen einer gewissen Makroporosität. So sollte in dem Formkörper das Verhältnis des Porenvolumens von Makroporen mit einem Durchmesser $> 50\text{ nm}$ zum Gesamtporenvolumen für Poren mit einem Durchmesser $> 4\text{ nm}$ bei Werten $> 10\%$ liegen. Bevorzugt ist es, wenn dieses Verhältnis bei Werten von $> 20\%$ liegt, insbesondere bei Werten von $> 30\%$.

30

Die Katalysatormasse wird mit dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt. Dabei sind Verfahren bevorzugt, bei denen das Kupferoxid feinverteilt und innig mit den anderen Bestandteilen vermischt anfällt. Dies lässt sich vorzugsweise durch Fällungsreaktionen erreichen. Dabei werden in einem Lösungsmittel gelöste Kupferverbindungen in Gegenwart weiterer löslicher oder im Lösungsmittel suspendierter Metallverbindungen mit einem Fällungsmittel ausgefällt, abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls calciniert.

35

Beispielsweise können die entsprechenden Metallcarbonate und/oder Hydroxide in wässriger Lösung ausgefällt, abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Die Metallcarbonate oder Hydroxide sind beispielsweise durch Lösen der

entsprechenden Metallsalze in Wasser und Zugabe von Sodalösung erhältlich. Als Metallsalze kommen beispielsweise Nitrate, Sulfate, Chloride, Acetate und/oder Oxalate zum Einsatz.

- 5 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren liegen als Formkörper vor, die dem Fachmann bekannt sind. Beispiele für geeignete Formkörper umfassen Tabletten, Ringe, Kugeln und Extrudate. Diese Formkörper werden durch an sich bekannte Verfahren erhalten, beispielsweise Extrudieren, Tablettieren oder durch Agglomerationsverfahren.
- 10 Die Porosität, die die erfindungsgemäßen Katalysatoren zum Erreichen der gewünschten Hydrieraktivität aufweisen müssen, lässt sich durch bestimmte Maßnahmen bei der Herstellung erreichen. Dies sind beispielsweise der Zusatz von Porenbildnern, Zuschlagsstoffen, die Wahl einer geeigneten Teilchengrößenverteilung und Porosität des Katalysatorpulvers, geeignete Verfahrensparameter bei der Verformung der Ausgangsmaterialien
- 15 oder eine Kombination der vorstehend genannten Maßnahmen.

Als Porenbildner eignen sich beispielsweise Carbonsäuren, wie beispielsweise Oxalsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure, weiterhin Kohlenhydrate und modifizierte Kohlenhydrate wie beispielsweise Stärke und Methylzellulose. Geeignet sind weiterhin gepulverte Aktivkohlen, Graphit, Ammoniumsalze und Nitrate. Diese Stoffe lassen sich nach der Formgebung etwa durch thermische Behandlung des Katalysator-Formkörpers wieder entfernen.

Als Zuschlagsstoffe zur Einstellung der Porosität, die dauerhaft im Katalysator verbleiben, eignen sich beispielsweise Metallocide, Metallcarbide und Metallnitride.

Eine geeignete Teilchengrößenverteilung und Porosität des Katalysatorpulvers lässt sich z.B. durch eine thermische Vorbehandlung einer Katalysatorpulver enthaltenden Suspension erreichen. Bei der Formgebung des Katalysators kann beispielsweise durch geringen Energieeintrag beim Kollern oder verringerte Preßdrücke beim Tablettieren eine höhere Makroporosität erzielt werden.

Zur Einstellung der erfindungsgemäßen Porosität des Katalysators ist der Einsatz vorcalcinerter Ausgangsmaterialien und die Verwendung von Porenbildnern bevorzugt.

35 Als Alternative zu den oben dargelegten Darstellungsmethoden können die erfindungsgemäßen Katalysatoren beispielsweise auch durch Aufbringen der Aktivkomponente

auf einen Träger entsprechender Porosität hergestellt werden. Das Aufbringen kann etwa durch Tränken geschehen. Weiterhin können erfindungsgemäße Katalysatoren durch Verformen einer heterogenen Mischung aus Aktivkomponente oder Precursor-Verbindungen davon mit einer Trägerkomponente oder Precursor-Verbindungen hiervon erhalten werden.

5

Die eingesetzten Katalysatoren können zudem ein Hilfsmittel in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-% enthalten. Unter Hilfsmittel versteht man organische und anorganische Stoffe, die zu einer verbesserten Verarbeitung während der Katalysatorherstellung und/oder zu einer Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Katalysatorformkörper beitragen. Derartige 10 Hilfsmittel sind dem Fachmann bekannt; Beispiele umfassen Graphit, Stearinsäure, Kieselgel und Kupferpulver.

Generell wird der Katalysator vor dem Einsatz in die Reaktion einer Aktivierung, im allgemeinen einer Wasserstoffvorbehandlung, unterzogen. Dadurch wird die aktive Katalysatorspezies hergestellt. Dies geschieht durch ein teilweises Reduzieren der in der Katalysatormischung vorhandenen Verbindungen, insbesondere der Cu-Oxide, zum elementaren Metall oder niedrigeren Oxidationsstufen des Metalls, das in der erfindungsgemäßen katalytischen Reaktion aktiv ist.

20 Der erfindungsgemäße Katalysator besitzt eine ausreichende Standzeit. Für den Fall, daß die Aktivität und/oder Selektivität des Katalysators dennoch im Laufe seiner Betriebszeit sinken sollte, kann er durch dem Fachmann bekannte Maßnahmen regeneriert werden. Hierzu zählt eine reduktive Behandlung des Katalysators im Wasserstoffstrom bei erhöhter Temperatur. Gegebenenfalls kann der reduktiven Behandlung eine oxidative vorausgehen.

25 Hierbei wird die Katalysatorschüttung mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch, beispielsweise Luft, bei erhöhter Temperatur durchströmt. Weiterhin besteht die Möglichkeit den Katalysator mit einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Methanol, THF oder GBL, zu waschen und anschließend durch einen Gasstrom zu trocknen.

30 Für die Durchführung der Reaktion eignen sich generell Reaktoren, in denen der Katalysator als Festbett angeordnet ist. Bevorzugt sind Rohrbündelreaktoren, um die bei der Reaktion frei werdende Wärme günstig abzuführen. Bei der Hydrierung wird das Edukt, vorzugsweise MSA, verdampft und mit einem Wasserstoff enthaltenden Gasstrom durch den Reaktor geleitet. Bevorzugt ist die Verwendung von reinem Wasserstoff. Die Zuführung anderer gasförmiger Komponenten, wie beispielsweise Wasserdampf oder Kohlenmonoxid, kann sich dabei günstig auf die Selektivität, Aktivität oder Langzeitstabilität auswirken. Die Konzentration des Edukts liegt bevorzugt zwischen 0,2 und 2 Vol.-%. Bei 35

wesentlich höheren Edukt-Konzentrationen kondensiert dieses, insbesondere bei Einsatz von MSA, im Reaktor aus und belegt den Katalysator mit einem Flüssigkeitsfilm. Wesentlich geringere Konzentrationen würden die Raum-Zeit-Ausbeute verringern.

5 Die Temperatur der Reaktion liegt bei Werten von 150 bis 400°C, vorzugsweise 200 bis 300°C. Höhere Temperaturen begünstigen die Bildung von Nebenprodukten, tiefere Temperaturen führen zu einem unnötigen Aktivitätsverlust des Katalysators. Der Druck liegt bei Werten von 0,5 bis 100, vorzugsweise 1 bis 50, insbesondere < 20 bar. Die GHSV (Gas
10 Hourly Space Velocity = Volumenstrom des Reaktionsgases bei Normbedingungen bezogen auf das Katalysatorschüttvolumen) wird so eingestellt, daß ein vollständiger Edukt-Umsatz erreicht wird. Dies erleichtert die Aufarbeitung des Produktgemisches und erspart die Rückführung von nicht umgesetztem Edukt. Dazu wird die GHSV auf Werte von 10 bis 50000 h⁻¹, vorzugsweise 100 bis 10 000 h⁻¹ eingestellt. Das Produktgemisch kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren getrennt werden. Bevorzugt wird mindestens ein Teil
15 des nicht umgesetzten Wasserstoffs im Kreis gefahren und damit erneut in der Hydrierung eingesetzt.

Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen erläutert.

Beispiel 1:**Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators**

5

In einem beheizbaren und mit Rührwerk ausgestatteten Fälltopf werden 8,1 l Wasser und 672 g Böhmit (Pural® SB, Fa. Condea, ca. 72% Al₂O₃-Gehalt) vorgelegt und auf 50°C erwärmt. In dieses Fällgefäß werden im Verlauf einer halben Stunde 7,5 l einer Metallsalzlösung enthaltend 2980 g Cu(NO₃)₂·3H₂O und 3560 g Zn(NO₃)₂·6H₂O und gleichzeitig 10 eine 20 Gew.-% Sodalösung unter Rühren zudosiert. Die Sodadosierung wird so gewählt, daß sich im Fällgefäß ein pH-Wert von 6,2 einstellt. Der Verbrauch an Sodalösung liegt bei 13,8 kg. Die gebildete Suspension wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser kein Nitrat (< 25 ppm) mehr enthält. Der Filterkuchen wird zunächst bei 120°C getrocknet und anschließend bei 300°C calciniert.

15

1,7 kg dieses Materials werden mit 300 g Ammoniumnitrat und 60 g Graphit intensiv vermischt und zu Tabletten mit Durchmesser und Höhe jeweils 3 mm tablettiert. Die Tabletten werden bei 500°C für zwei Stunden calciniert.

20

Beispiel 2:**Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators**

25

1,9 kg des Fällproduktes aus Beispiel 1 werden mit 100 g Ammoniumnitrat und 60 g Graphit intensiv vermischt und zu Tabletten mit Durchmesser und Höhe jeweils 3 mm tablettiert. Die Tabletten werden bei 500°C für zwei Stunden calciniert.

Beispiel 3:

30

Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators

1,7 kg des bei 120°C getrockneten Fällproduktes aus Beispiel 1 werden bei 800°C calciniert und anschließend mit 300 g des nicht calcinierten Fällproduktes und 60 g Graphit intensiv vermischt und zu Tabletten mit Durchmesser und Höhe jeweils 3 mm tablettiert.

35

Vergleichsbeispiel 1:**Herstellung eines Katalysators**

1,5 kg des bei 120°C getrockneten und bei 300°C calcinierten Fällproduktes aus Beispiel 1
5 werden mit 45 g Graphit intensiv vermischt und zu Tabletten mit Durchmesser und Höhe
jeweils 3 mm tablettiert.

Beispiele 4 bis 6, Vergleichsbeispiel 2:

10

Hydrierung von Maleinsäureanhydrid

100 ml der tablettierten Katalysator-Formkörper aus den oben genannten Beispielen wurden mit 100 ml Glasringen der gleichen Größe gemischt und in einen Rohrreaktor mit 27 mm Innendurchmesser gefüllt. Der Reaktor wurde durch umlaufendes Öl temperiert und
15 von oben nach unten mit dem Reaktorgas durchströmt. Im Inneren der Katalysatorschüttung lag ein axiales Temperaturprofil vor. MSA wurde als Schmelze in einen bei 200°C betriebenen Verdampfer gepumpt, wo es in einem Wasserstoffstrom verdampft wurde. Das MSA-Wasserstoff-Gemisch mit einer MSA-Konzentration von 1,2 Vol-% wurde dann durch den Reaktor geleitet und oberhalb der Katalysatorschüttung vorgeheizt. Der
20 Umsatz von MSA war in allen Beispielen vollständig.

Vor dem Einspeisen des MSA-Wasserstoffgemisches wurde der Katalysator einer Wasserstoffvorbehandlung unterzogen. Dazu wurde zunächst der Reaktor mit 200 Nl/h Stickstoff bei atmosphärischem Druck gespült und gleichzeitig innerhalb einer Stunde auf eine Temperatur in der Katalysatorschüttung von 180°C aufgeheizt. Danach wurde der Stickstoffvolumenstrom auf 950 hl/h erhöht und zusätzliche 50 Nl/h Wasserstoff eingespeist. Dabei wurde eine leichte Temperaturerhöhung in der Katalysatorschüttung auf etwa 250°C im Hot-Spot beobachtet. Der Hot-Spot wandert vom Reaktoreingang zum Rektorende durch den Reaktor. Nachdem die Temperatur in der gesamten Katalysatorschüttung auf 190°C
25 abgekühlt war, wurde der Stickstoffvolumenstrom auf 900 Nl/h erniedrigt und die Menge des Wasserstoffstromes auf 100 Nl/h erhöht. Der Stickstoffvolumenstrom wurde allmählich abgeschaltet, der Wasserstoffstrom allmählich auf 600 Nl/h angehoben.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, sind mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren deutlich
35 höhere THF-Selektivitäten zu erzielen als mit dem Vergleichskatalysator.

Tabelle

Bsp. Nr.	Kat.- Nr.	Porenvolumen 4nm < d < 30 0µm [cm ³ /g]	Porenvolumen 50nm < d < 30 0µm [cm ³ /g]	Anteil Makroporen d > 50nm/d > 2 nm [%]	T [°C]	S _{GBL} [mol-%]	S _{THF} [mol-%]	S _{Rest} [mol-%]
4	1	0,392	0,233	59%	260	0	98	2
5	2	0,354	0,139	39%	250	1	97	2
6	3	0,127	0,045	35%	250	2	96	2
Verg 1.- bsp. 2	Vergl.- bsp. 1	0,187	0,007	3,7%	260	12	78	10

5 S_{xxx} = Selektivität

Patentansprüche

1. Hydrierkatalysator, enthaltend Kupferoxid und mindestens ein weiteres Metall oder eine Verbindung davon, vorzugsweise ein Oxid, aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Zn, La, Ce, den Elementen der Gruppen IIIA bis VIIIA sowie der Gruppen IA und IIA, mit einem Porenvolumen von $\geq 0,01$ ml/g für Poredurchmesser > 50 nm und einem Verhältnis des Porenvolumens von Makroporen mit einem Durchmesser > 50 nm zum gesamten Porenvolumen für Poren mit einem Durchmesser > 4 nm von $> 10\%$.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Metalloxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Siliciumdioxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid und/oder Titandioxid, insbesondere der Katalysator ausgewählt ist aus Kupferoxid/Aluminiumoxid-Gemischen und Kupferoxid/Zinkoxid/Aluminiumoxid-Gemischen.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kupferoxid-Gehalt bei Werten von ≥ 10 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 25 Gew.-% liegt.
4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Porenvolumen $\geq 0,025$ ml/g für Poredurchmesser > 100 nm, insbesondere $\geq 0,05$ ml/g für Poredurchmesser > 200 nm, ist.
5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Porenvolumens von Makroporen mit einem Durchmesser > 50 nm zum Gesamtporenvolumen für Poren mit einem Durchmesser > 4 nm bei Werten $> 10\%$ liegt, vorzugsweise bei Werten $> 20\%$, insbesondere bei Werten von $> 30\%$, liegt.
6. Hydrierkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er als Formkörper vorliegt, vorzugsweise in Form von Tabletten, Ringen, Kugeln oder Extrudaten.
7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine in einem Lösungsmittel gelöste Kupferverbindung in Gegenwart weiterer löslicher oder im Lösungsmittel suspendierter Metall-

verbindungen und gegebenenfalls weiterer Additive mit einem Fällungsmittel ausgefällt, abfiltriert, gewaschen, getrocknet, gegebenenfalls calciniert und anschließend verformt werden.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Porosität durch Zusatz von Porenbildnern, Zuschlagstoffen, Wahl der geeigneten Teilchengrößenverteilung und der Porosität des Katalysatorpulvers und/oder geeigneter Verfahrensparameter bei der Verformung der Ausgangsmaterialien erreicht wird.
- 10 9. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Katalysator bei der Hydrierung von C₄-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten, vorzugsweise von Maleinsäureanhydrid, in der Gasphase zu THF und/oder dessen Derivaten,
- 15 10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung bei Temperaturen von 150 bis 400°C, vorzugsweise bei 100 bis 300°C, Drücken von 0,5 bis 100 bar, vorzugsweise 1 bis 50 bar, insbesondere < 20 bar, GHSV's von 10 bis 50000 h⁻¹, vorzugsweise 100 bis 10 000 h⁻¹, und Konzentrationen der C₄-Carbonsäure oder des Derivats davon von 0,2 bis 2 Vol.-% durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/14392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7 B01J35/10 B01J23/72 B01J23/76 B01J23/80 B01J23/83 B01J23/89 C07D307/08 C07D307/32 C07D315/00 B01J23/78					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)					
IPC 7 B01J C07D					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)					
EPO-Internal					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
X	WO 97 34694 A (CHEN JIANPING ;MALLINCKRODT CHEMICAL INC (US)) 25 September 1997 (1997-09-25) cited in the application figure 7; examples 1,16,21; tables 6,12 page 39, line 17 EP 0 669 163 A (DEGUSSA) 30 August 1995 (1995-08-30) page 7, line 55 -page 8, line 31; examples 2,4-11; tables 2,3 DE 43 01 469 A (BASF AG) 28 July 1994 (1994-07-28) page 2, column 2, line 57 - line 62; example 1 -/-/				1-8
A					9
X					1-3,5,6
X					1,5,6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.					
° Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed					
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report		
23 April 2002			29/04/2002		
Name and mailing address of the ISA			Authorized officer		
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Holzwarth, A		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/14392

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 1 108 702 A (KVAERNER PROCESS TECH LTD) 20 June 2001 (2001-06-20) page 11, line 31 - line 36; examples 1,3; table 2 -----	1-3,9,10
A	EP 0 656 336 A (EASTMAN CHEM CO) 7 June 1995 (1995-06-07) -----	
A	DE 195 46 612 A (BASF AG ;DAIMLER BENZ AG (DE)) 19 June 1997 (1997-06-19) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/14392

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9734694	A	25-09-1997	AU AU CA EP JP WO	733025 B2 2586797 A 2250132 A1 0888185 A1 2000507155 T 9734694 A1	03-05-2001 10-10-1997 25-09-1997 07-01-1999 13-06-2000 25-09-1997
EP 0669163	A	30-08-1995	DE BR DE EP JP US	4403187 C1 9500424 A 59500873 D1 0669163 A1 7232067 A 5591873 A	28-09-1995 17-10-1995 04-12-1997 30-08-1995 05-09-1995 07-01-1997
DE 4301469	A	28-07-1994	DE AT AU CA CZ DE DK WO EP ES FI JP NO PL SG SK US	4301469 A1 150984 T 5882894 A 2152815 A1 9501003 A3 59402300 D1 680377 T3 9416815 A1 0680377 A1 2099591 T3 953507 A 8505568 T 952886 A 309955 A1 52601 A1 59095 A3 6124234 A	28-07-1994 15-04-1997 15-08-1994 04-08-1994 15-11-1995 07-05-1997 28-04-1997 04-08-1994 08-11-1995 16-05-1997 20-07-1995 18-06-1996 20-07-1995 13-11-1995 28-09-1998 13-09-1995 26-09-2000
EP 1108702	A	20-06-2001	EP AU WO	1108702 A1 2195801 A 0144148 A1	20-06-2001 25-06-2001 21-06-2001
EP 0656336	A	07-06-1995	AT DE DE EP ES HK JP US	157074 T 69405079 D1 69405079 T2 0656336 A1 2105502 T3 1002329 A1 7196549 A 5395990 A	15-09-1997 25-09-1997 15-01-1998 07-06-1995 16-10-1997 14-08-1998 01-08-1995 07-03-1995
DE 19546612	A	19-06-1997	DE AU BR CN CZ WO EP JP US	19546612 A1 2846197 A 9611956 A 1208361 A 9801688 A3 9721482 A1 0866729 A1 2000501985 T 6153161 A	19-06-1997 03-07-1997 28-12-1999 17-02-1999 11-11-1998 19-06-1997 30-09-1998 22-02-2000 28-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/14392

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
IPK 7 B01J35/10 B01J23/72 B01J23/76 B01J23/80 B01J23/83 B01J23/89 C07D307/08 C07D307/32 C07D315/00 B01J23/78				
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B01J C07D				
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile			Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 34694 A (CHEN JIANPING ;MALLINCKRODT CHEMICAL INC (US)) 25. September 1997 (1997-09-25) in der Anmeldung erwähnt Abbildung 7; Beispiele 1,16,21; Tabellen 6,12 Seite 39, Zeile 17 ---			1-8
A				9
X	EP 0 669 163 A (DEGUSSA) 30. August 1995 (1995-08-30) Seite 7, Zeile 55 -Seite 8, Zeile 31; Beispiele 2,4-11; Tabellen 2,3 ---			1-3,5,6
X	DE 43 01 469 A (BASF AG) 28. Juli 1994 (1994-07-28) Seite 2, Spalte 2, Zeile 57 - Zeile 62; Beispiel 1 ---			1,5,6
				-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : * A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist * E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist * L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) * O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht * P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist				
* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist * X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden * Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist * &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist				
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
23. April 2002		29/04/2002		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde		Bevollmächtigter Bediensteter		
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Holzwarth, A		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/14392

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 1 108 702 A (KVAERNER PROCESS TECH LTD) 20. Juni 2001 (2001-06-20) Seite 11, Zeile 31 - Zeile 36; Beispiele 1,3; Tabelle 2 ----	1-3,9,10
A	EP 0 656 336 A (EASTMAN CHEM CO) 7. Juni 1995 (1995-06-07) ----	
A	DE 195 46 612 A (BASF AG ;DAIMLER BENZ AG (DE)) 19. Juni 1997 (1997-06-19) ----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/14392

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9734694	A	25-09-1997	AU	733025 B2		03-05-2001
			AU	2586797 A		10-10-1997
			CA	2250132 A1		25-09-1997
			EP	0888185 A1		07-01-1999
			JP	2000507155 T		13-06-2000
			WO	9734694 A1		25-09-1997
EP 0669163	A	30-08-1995	DE	4403187 C1		28-09-1995
			BR	9500424 A		17-10-1995
			DE	59500873 D1		04-12-1997
			EP	0669163 A1		30-08-1995
			JP	7232067 A		05-09-1995
			US	5591873 A		07-01-1997
DE 4301469	A	28-07-1994	DE	4301469 A1		28-07-1994
			AT	150984 T		15-04-1997
			AU	5882894 A		15-08-1994
			CA	2152815 A1		04-08-1994
			CZ	9501003 A3		15-11-1995
			DE	59402300 D1		07-05-1997
			DK	680377 T3		28-04-1997
			WO	9416815 A1		04-08-1994
			EP	0680377 A1		08-11-1995
			ES	2099591 T3		16-05-1997
			FI	953507 A		20-07-1995
			JP	8505568 T		18-06-1996
			NO	952886 A		20-07-1995
			PL	309955 A1		13-11-1995
			SG	52601 A1		28-09-1998
			SK	59095 A3		13-09-1995
			US	6124234 A		26-09-2000
EP 1108702	A	20-06-2001	EP	1108702 A1		20-06-2001
			AU	2195801 A		25-06-2001
			WO	0144148 A1		21-06-2001
EP 0656336	A	07-06-1995	AT	157074 T		15-09-1997
			DE	69405079 D1		25-09-1997
			DE	69405079 T2		15-01-1998
			EP	0656336 A1		07-06-1995
			ES	2105502 T3		16-10-1997
			HK	1002329 A1		14-08-1998
			JP	7196549 A		01-08-1995
			US	5395990 A		07-03-1995
DE 19546612	A	19-06-1997	DE	19546612 A1		19-06-1997
			AU	2846197 A		03-07-1997
			BR	9611956 A		28-12-1999
			CN	1208361 A		17-02-1999
			CZ	9801688 A3		11-11-1998
			WO	9721482 A1		19-06-1997
			EP	0866729 A1		30-09-1998
			JP	2000501985 T		22-02-2000
			US	6153161 A		28-11-2000